

Method for producing highly pure aqueous hydroxylamine solutions

Patent number: JP2002504062T
Publication date: 2002-02-05
Inventor:
Applicant:
Classification:
- **international:** C01B21/14; C01B21/00; (IPC1-7): C01B21/14; B01D3/00
- **European:** C01B21/14B8; C01B21/14F; C01B21/14P
Application number: JP19990503767T 19980618
Priority number(s): DE19971025851 19970618; WO1998EP03714 19980618

Also published as:

WO9857886 (A1)
EP0989952 (A1)
US6153799 (A1)
DE19725851 (A1)
CA2293319 (A1)

[more >>](#)[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2002504062T

Abstract of corresponding document: **US6153799**

PCT No. PCT/EP98/03714 Sec. 371 Date Dec. 8, 1999 Sec. 102(e) Date Dec. 8, 1999 PCT Filed Jun. 18, 1998 PCT Pub. No. WO98/57886 PCT Pub. Date Dec. 23, 1998 A very pure aqueous solution of free hydroxylamine is prepared by a process in which the dilute, aqueous hydroxylamine solution is concentrated in a column by removing hydroxylamine-containing vapors via a side take-off in the bottom of the column, and very pure hydroxylamine is obtained by condensing the vapors. The novel process can be carried out simply, in a gentle manner and on a large scale and gives electronic grade hydroxylamine.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2002-504062
(P2002-504062A)

(43) 公表日 平成14年2月5日(2002.2.5)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I
C 0 1 B 21/14
B 0 1 D 3/00

テーマコード[†] (参考)

審查請求 未請求 予備審查請求 有 (全 18 頁)

(21)出願番号	特願平11-503767
(86) (22)出願日	平成10年6月18日(1998.6.18)
(85)翻訳文提出日	平成11年12月17日(1999.12.17)
(86)国際出願番号	PCT/EP98/03714
(87)国際公開番号	WO98/57886
(87)国際公開日	平成10年12月23日(1998.12.23)
(31)優先権主張番号	19725851.4
(32)優先日	平成9年6月18日(1997.6.18)
(33)優先権主張国	ドイツ(D E)

(71)出願人 ピーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト
　　ドイツ国、D—67056、ルートヴィッヒスハーフエン

(72)発明者 ヴァツェンベルガー、オットー
　　ドイツ国、D—68199、マンハイム、ゼダンシュトラーセ、17

(72)発明者 シエリング、ハイナー
　　ドイツ国、D—67281、キルヒハイム、ヴァイゼンハイマー、シュトラーセ、1

(74)代理人 弁理士 江藤 駿明

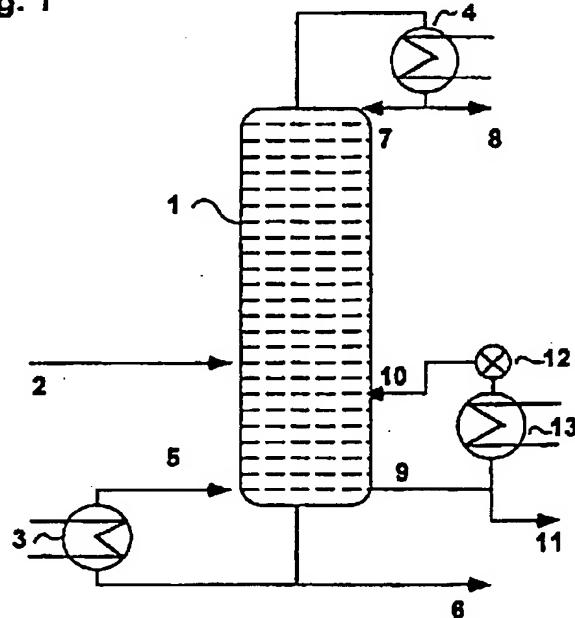
最終頁に統く

(54) 【発明の名称】 高純度ヒドロキシリルアミン水溶液の製造

(57) 【要約】

希薄な、ヒドロキシルアミン水溶液を塔底部から側面取り出しによりヒドロキシルアミン含有蒸気を除去することによって塔において濃縮し、そして高純度のヒドロキシルアミンを、蒸気を濃縮して得る方法により、高純度の遊離ヒドロキシルアミン水溶液が製造される。新規方法は、簡単に、扱いやすい方法で、しかも工業的規模で行うことができ、また電子製品用ヒドロキシルアミンが得られる。

Fig. 1



【特許請求の範囲】

1. ヒドロキシルアミン水溶液を濃縮及び精製することにより、高純度のヒドロキシルアミン水溶液を製造する方法であつて、上記濃縮を塔中において行い、塔底部において側面から取り出すことによりヒドロキシルアミン含有蒸気を除去し、そしてこの蒸気を濃縮することにより高純度のヒドロキシルアミンを得ることを特徴とする製造方法。
2. 濃縮及び精製される上記ヒドロキシルアミン溶液を、
 - (a) 水中においてヒドロキシルアンモニウム塩を適当な塩基で処理し、そして
 - (b) 得られた溶液を、必要により不溶性成分除去後、80℃を超える水又は水蒸気流で処理することにより水性ヒドロキシルアミン留分と塩留分に分離することによって得る請求項1に記載の方法。
3. 高純度のヒドロキシルアミン溶液の濃縮を、凝縮器の下且つエバポレーターの上において側面取り出し部により除去されたヒドロキシルアミン含有蒸気を導入し、そして凝縮器内において濃縮されたヒドロキシルアミン溶液を、エバポレーター内にて再び部分的に蒸発させ、より高濃度、高純度のヒドロキシルアミン溶液を得ることにより行う請求項1又は2に記載の方法。
4. 塔の底部で側面より取り出されたヒドロキシルアミン含有蒸気を側塔に導入し、この側塔の底部において高純度のヒドロキシルアミン溶液を得る請求項1又は2に記載の方法。
5. 側面取り出し部を、濃縮塔に気体側で接合する前記請求項のいずれかに記載の方法。
6. 金属イオンを含まず、また耐ヒドロキシルアミン性を示す材料を、側方取り出し設備の部品に使用する前記請求項のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

高純度ヒドロキシルアミン水溶液の製造

本発明は、高純度の、ヒドロキシルアミンを遊離する水溶液の製造方法に関する。

高純度の、濃縮ヒドロキシルアミン水溶液は、特にエレクトロニクス産業において、例えば回路板の予備洗浄用としての他の物質と組み合わせて使用される。エレクトロニクス産業で使用する場合、不純物、特に金属イオンの濃度が1 ppmを大きく下まわること、即ち電子製品用仕様 (electronic grade products) であることが通常必要とされる。しかしながら、現在市販されているヒドロキシルアミン水溶液は、製造による不純物、例えば硫酸ナトリウム又は他の金属化合物を ppm 単位で含む。

ヒドロキシルアミンは、ヒドロキシルアンモニウム塩、通常は硫酸ヒドロキシルアンモニウムとして大規模工業生産される。しかしながら、高濃度の、塩を含まない遊離ヒドロキシルアミン水溶液の使用がしばしば必要となる。上記問題を回避するため、また特にヒドロキシルアミンが不安定であるため、当該技術者等は、蒸留可能な物質を濃縮するために行う化学的に大規模な伝統的方法（例えば、蒸留）を、塩を含まないヒドロキシルアミン溶液の回収に使用してこなかった。ヒドロキシルアミンの蒸留は、実験室規模で行ったとしても、特に危険な操作であるとさえ言われている；例えば、Roth-Weller: Gefaehrliche Chemische Reaktionen, Stoffinformationen Hydroxylamin, 3頁, 1984, 2, Ecomed-Verlag 参照。従って、工業的規模でのヒドロキシルアミンの蒸留は、技術文献においても考察されてこなかった。その代わりに、重大な欠点があつても特定の方法が用いられてきた。

イオン交換体を用いて、遊離ヒドロキシルアミンを塩の水溶液から単離する試みがなされた；例えば、U.S.-A 4 1 4 7 6 2 3, E P - A 1 7 8 7, E P - A 2 3 7 0 5 2 及び Z. Anorg. Ch. 288, 28~35頁 (1956) 参照。しかしながら、このような方法では空時収量が低い希薄な溶液しか得られない。さらにヒドロキ

シルアミンは、多くのイオン交換体と反応するか、又はこれらイオン交換体によ

りヒドキシルアミンは分解する。

例えばDE-A 3 3 4 7 2 5 9、JP-A 1 2 3 7 7 1 及びJP-A 1 2 3 7 7 2 に記載されているように、他の方法としては、半透膜を用いる電解セルにおけるヒドロキシルアンモニウム塩水溶液の電気透析がある。しかしながら、このような方法は、技術的に複雑でしかも高価であり、まだまだ工業的に確立されていない。

DE-A 3 5 2 8 4 6 3 には、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム又は酸化バリウムで処理して、不溶性アルカリ土類金属硫酸塩を除去することにより硫酸ヒドロキシルアンモニウムから遊離ヒドロキシルアミンを製造する方法が開示されている。この方法において、微粉末状で得られる硫酸塩を除去することは、かなり困難である。さらに希薄な溶液のみが得られ、そして酸化カルシウム又は水酸化カルシウムを使用する場合、硫酸カルシウムは比較的溶解度が大きいため、遊離ヒドロキシルアミンは望まない程に多量のイオンを含んだままとなる。ストロンチウム化合物及びバリウム化合物を使用する場合、工業的製造工程において、比較的コストがかかり、また毒性があるという不利な状況がある。

DE-A 1 2 4 7 2 8 2 には、遊離ヒドロキシルアミンのアルコール溶液を、溶剤としてのアルコール中で、硫酸ヒドロキシルアンモニウムをアンモニアと反応させ、硫酸アンモニウムを除去することにより得る方法が記載されている。類似の方法としては、EP-A 1 0 8 2 9 4 に記載されている。しかしながら、アルコール溶液は、様々な分野での使用に不適当であり、且つ望ましくない。例えば、アルコールには引火性があるため、取り扱いの間は特に防衛手段をとらなければならない。さらに、相当多量のアルコールを廃水処理設備又は河口へ排出することは禁止されているため、使用されるアルコールは一般にコストのかかる方法で回収しなければならない。

最後に、DE-A 3 6 0 1 8 0 3 には、硫酸ヒドロキシルアンモニウムをアンモニアと低級アルコール中で反応させ、沈殿した硫酸アンモニウムを分離し、水を遊離ヒドロキシルアンモニウムのアルコール溶液に添加し、そしてこのアルコールをこのようにして得られた溶液から留去することにより、遊離ヒドロキシル

アミンの水溶液を得る方法が記載されている。上述したアルコールを用いる作業の欠点は、この方法にもある。さらにヒドロキシルアミンが不安定であると共にアルコールには引火性があるため、蒸留の最終工程において特に注意を必要とする。

全ての従来技術での方法に共通していることは、これらが、工業的規模で行うことには不適当であり、又は無駄な高い安全コストをさらに必要とするという点である。

ヒドロキシルアミンの分解については、65℃を超える温度が臨界と見なされる。示差熱解析法において、50重量%濃度のヒドロキシルアミン水溶液（ガラスるつぼにおける）の初期設定温度（onset temperature）を、70℃として測定した。放出した熱量、即ち50重量%濃度の溶液に対して約2.2kJ/gの熱量は材料の熱ポテンシャルが高いことを裏付けるものである。示差熱解析法とは、熱安定性及び熱ポテンシャルの評価のため、スクリーニング（選別）のために用いられる微量分析法である。初期設定温度は、加熱速度1K/分で30℃から加熱し始めて、注目すべき発熱反応が試料中で進む場合における最も低い外界温度とする。安全上の理由から、反応温度は、初期設定温度より充分に低くなければならない。

硝酸ヒドロキシルアミンを製造することに関しては、U.S.-A 4 9 5 6 1 6 8に65℃未満の温度で、アルコール中において硫酸ヒドロキシルアミンのスラリーを製造する方法の記載がある。次いで、このスラリーを65℃以下で、アンモニアで処理し、ヒドロキシルアミンのアルコール溶液を製造する。

U.S.-A 5 4 7 2 6 7 9には、硝酸ヒドロキシルアミン溶液を適当な塩基で約60℃までの温度で反応させることにより、アルコールを含まないヒドロキシルアミン水溶液を製造する方法が記載されている。次いで、得られた混合物を、減圧下に65℃以下で蒸留する。これにより固体状の残留物（ヒドロキシルアミンの遊離により形成した塩）と留出液として16～23重量%のヒドロキシルアミンを含むヒドロキシルアミン水溶液が得られる。この方法には、減圧下に製造する必要があることと、温度を注意して制御しなければならないという欠点がある。

さらに上記方法は固体分と共に処理することを必要とする。従って、連続法に

おいて、この固体分は連続的に取り除かれるべきであろう。この固体分が、例えば $\text{Na}_x\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の場合のように、固化する傾向にある場合、この方法には技術的な点で極めて重大な問題が存在し得る。

さらに「蒸留」は乾燥に進み出し、もっと正確には、低沸点の水がまず蒸発するように、蒸発するように進む。高沸点のヒドロキシルアミンが蓄積する。ヒドロキシルアミンを濃縮すると共にヒドロキシルアミンの分解傾向が強くなり、これと共に製造の間にヒドロキシルアミンの損失も大きくなるということが知られている。ヒドロキシルアミンが高濃度であるため、爆発性の分解が起こる得るという大きなリスクがある。純粋なヒドロキシルアミン又は70重量%を超えるヒドロキシルアミンは爆発的に分解することが知られている。従って、上記方法には適当な安全策を表現する必要がある。

最後に、残りの固体分には、まだヒドロキシルアミンの残留物が含まれている（表面上に吸収されるヒドロキシルアミン、固体分の隙間に存在するヒドロキシルアミン）。従って、この固体分を分離除去法により浄化すべきである。

DE 1 954775. 8には、遊離ヒドロキシルアミンの水溶液の製造方法であって、ヒドロキシルアンモニウム塩を塩基で処理することによって得た溶液を、80°Cを超える水又は水蒸気流で処理することにより水性ヒドロキシルアミン留分と塩留分に分離する製造方法が記載されている。得られたヒドロキシルアミン水溶液の所望の濃縮は、蒸留により、即ち精留塔において水を蒸発除去することにより行われる。ヒドロキシルアミンの他に、揮発性の不純物が塔底部に蓄積することもある。塔底生成物を得る場合に一般的であるこの問題は、例えばさらに蒸留することにより工業的には解決する。しかしながら、ヒドロキシルアミンの場合、例えば50%濃度溶液をさらに蒸留することにより、50重量%以上にヒドロキシルアミンを濃縮することが不可避であるため、このことは問題となる。しかしながら、ヒドロキシルアミンを分解させる傾向も、非常に増大する。従って、蒸留は、低温で、またコストに見合った低圧で、そしてそれに対応する必要な時間で行われるべきであり、さらに通常小規模でのみ行うことができる。従って、塩を含まない、電子製品用純度のヒドロキシルアミン水溶液は、製造が複雑であり、比較的費用がかかるため、経済上の理由からその使用は幾つかの分

野に限られる。

本発明の目的は、金属イオン含有量が1 ppm未満の高純度ヒドロキシルアミンを簡易に製造する方法を提供することにある。

本発明者等は、塩含有量の低い希薄なヒドロキシルアミン溶液を出発材料として、金属イオン含有量が1 ppm未満の、濃縮された、高純度のヒドロキシルアミン溶液が、塔の底部から側面取り出しによりヒドロキシルアミン含有蒸気を除去することによって得られる場合、上記目的が達成されることを見出した。

従って、本発明は、ヒドロキシルアミン水溶液を濃縮し、そして精製することにより高純度の遊離ヒドロキシルアミンの水溶液を製造する方法であって、上記濃縮を塔（精留塔）中において行い、塔底部において側面から取り出すことによりヒドロキシルアミン含有蒸気を除去し、そしてこの蒸気を濃縮することにより高純度のヒドロキシルアミンを得ることを特徴とする製造方法に関する。このように得られた高純度のヒドロキシルアミン溶液は、20重量%以上、好ましくは40重量%以上、特に50重量%以上のヒドロキシルアミンと、1 ppm未満、特に0.1 ppm未満の金属イオン（特に、製造による又は製造及び単離に使用される材料からのもの）を含む。

新規方法に出発材料として使用されるヒドロキシルアミン水溶液は、任意の公知の方法、例えば冒頭に記載された方法の一法により得ることができる。特に好ましくは、希薄なヒドロキシルアミン溶液を、ドイツ特許出願第1954775.8号に記載されている方法、即ち、まず第1工程（a）において、ヒドロキシルアンモニウム塩を水中で適当な塩基で処理し、そして工程（b）において、得られた溶液を、必要により不溶性成分除去後、80℃を超える水又は水蒸気流で処理することにより水性ヒドロキシルアミン留分と塩留分に分離する方法によって得られる。

この製造工程（a）は、慣用法で行われる。一般に、ヒドロキシルアンモニウム塩としては、鉱酸のヒドロキシルアンモニウム塩、例えば硫酸、磷酸、塩酸の各ヒドロキシルアンモニウム塩の通常は水溶液が使用される。ヒドロキシルアンモニウム塩を、適当な無機塩基、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、又は水酸化カルシウムの各水溶液と反応させる。塩基の量は、ヒドロ

キシリアンモニウム塩が完全に、又は少なくとも部分的に遊離ヒドロキシリアルアミンに転化するように選択される。この転化反応は、連続式又はバッチ式で、約0～100℃にて行う。得られた水溶液は、遊離ヒドロキシリアルアミンと、ヒドロキシリアンモニウム塩に存在する塩基性カチオン及び酸性アニオンから生じる塩とを含む。

ヒドロキシリアンモニウム塩の種類と濃度、ヒドロキシリアルアミンの遊離に使用する塩基、及び反応を行う場合の温度に依存して、形成した数種の塩が沈殿するであろう。必要により、多量の塩を沈殿させるために、溶液を冷却しても良い。このような不溶性成分、即ち塩沈殿が存在する場合、工程 (b) の前に慣用法により分離することが有利である。製造条件に依存して、例えば塩基としてアンモニア又は水酸化ナトリウム及び比較的低濃度の反応材料を使用することによって、沈殿は形成しない。

工程 (a) で得られた溶液の工程 (b) における、水性ヒドロキシリアルアミン留分及び塩留分への分離は、ストリッピング塔中において水又は水蒸気流で処理することにより好ましく行われる。一般にストリッピング塔としては、慣用の段塔、例えば泡鐘トレイ塔又は網目プレート塔、或いは慣用の充填物、例えばラシリング、パールリング、サドル型充填物 (saddle elements) 等を装備する塔が使用される。塔には、好ましくは5～70段の理論段が備わっている。必要により他の安定剤を添加し得る、安定化させた溶液を、直接塔の頂部（充填物の上側部分又はプレート最上段）に給送する。

ストリッピング塔において、塩留分を塔の底部より取り出し、そして水性ヒドロキシリアルアミン留分を給送プレートの最上段又はその上側で、特に塔頂部から取り出すように上記溶液を分離する。この目的のために、水及び／又は水蒸気向流を塔の底部に導入することによりこの溶液を処理することが好ましい。給送溶液中のヒドロキシリアルアミン濃度が5～45重量%である場合、水又は水蒸気流の流速は、一般に給送速度の1～8倍、特に1～5倍である。

導入される水又は水蒸気流の温度は、一般に80～180℃である。必要により、塔の底部がさらに加熱される。ストリッピング塔の頂部における温度は、塔を稼動させる場合の圧力次第である。一般に、この圧力は5～300kPa (0

0.5～3バール)、好ましくは5.0～30.0kPa(0.5～3バール)、特に好ましくは5.0～15.0kPa(0.5～1.5バール)である。ストリッピング塔の頂部での温度は、一般に80～130℃、好ましくは90～120℃である。導入される水蒸気流の温度は、実質的には高温、例えば150℃であろう。しかしながら、そうでない場合は、多量の水がさらに塩溶液から蒸発し、そしてこの塩が塔の底部に蓄積するので温度を高くするべきではない。

必要により、飛沫状の沈殿剤(デミスター)をさらに給送プレートの上側又は側方取り出し口に、飛沫による塩の飛沫同伴が妨げるように取り付ける。

新規方法において、ストリッピング塔の頂部から取り出され、通常1L(リットル)当たり10～200gのヒドロキシルアミンを含む水性ヒドロキシルアミン留分は、所望の最終濃度約5.0重量%に濃縮される。上述した充填物又は適当な段塔を装備する、慣用の充填塔は、この目的に有利に使用される。4～30段の理論段を有する塔が好ましい。流下薄膜型蒸発缶は塔底部加熱用として有利に使用されるが、他の慣用の塔底加熱器(bottom heaters)、例えば自然又は強制循環型エバポレーター、プレート熱交換器等も勿論使用することができる。

一般に、濃縮塔を1～20.0kPa(0.01～2バール)、好ましくは5～12.0kPa(0.05～1.2バール)、特に好ましくは3.0～11.0kPa(0.1～1.1バール)で稼動させる。

希薄なヒドロキシルアミン溶液は、適当な箇所、例えば1～10段目の棚の高さの位置で濃縮塔に給送される。同時に、ヒドロキシルアミン溶液をさらに安定させるために、安定剤を塔の頂部にさらに給送しても良い。ヒドロキシルアミン溶液から留去された水が、塔の頂部から取出され、そしてその水は通常0.06%未満のヒドロキシルアミンを含んでいる。高濃度、高純度のヒドロキシルアミン溶液を得るためにヒドロキシルアミン含有蒸気を取り出す側方取り出し口は、好ましくは第1番目のプレートの下側に設置され、その際飛沫が伴出しないよう設置される。このために、例えばデミスターが取り付けられる。塩による汚染が進んだヒドロキシルアミン溶液が、塔の底部において得られる。その純度は、側方取り出し口及び底部取り出し口により除去されるそれぞれの量次第で異なってくる。高純度ヒドロキシルアミン水溶液を得るために側方取り出し口によって

取り出される量は、塔中において、流体力学的に安定な操作に必要な最小蒸気流量 (minimum vapor flow) によりさらに制限される。新規方法における有利な態様において、塔の底部における蒸気は、塔底部加熱用として使用される流下薄膜型蒸発缶の取り出し口から除去される。

本発明により、側方取り出し口より塔の底部から取り出されるヒドロキシルアミン溶液は、凝縮器において濃縮された高純度の、不純物が 1 ppm 未満のヒドロキシルアミン水溶液とヒドロキシルアミン含有蒸気とに分離される。凝縮器の頂部より放出される蒸気は、なお存在するヒドロキシルアミンを回収するために、塔の適当な箇所、例えば 1 ~ 10 段目の棚で塔に再循環させることができる。

新規方法における特に有利な態様において、側方取り出し口から取り出される蒸気の凝縮器への給送口の下側に、高純度のヒドロキシルアミン水溶液に含まれる水を蒸発させて、その濃度が所望の最終濃度となるように、エバポレーターを設置する。得られた水蒸気が豊富な蒸気は、なお存在するヒドロキシルアミンを回収するために、塔の適当な箇所に再循環させることができる。

新規方法における他の極めて好ましい態様において、濃縮塔の底部より取り出される蒸気は、ボトムエバポレーター (bottom evaporator) を装備する側塔に導入される。これにより、濃縮塔に再循環される蒸気流のヒドロキシルアミン含有量をさらに低減させることができとなり、且つ実質的に濃縮塔と電子製品用側方装置との間において循環させる蒸気の量を低減させることができる。側塔を使用することにより、さらに側方取り出し口を介して塔底部から電子製品用生成物としてのヒドロキシルアミンの 99 % までを取り除くことができる一方、残りの、およそ 1 % の、汚染が進んだヒドロキシルアミン溶液が濃縮塔の底部より除去される得る。しかしながら、DE 1954775.8 による塩を分離する製造工程 (b) においてヒドロキシルアミンを回収するように、この少量のヒドロキシルアミン溶液は再循環させることができる。

ヒドロキシルアミン中の金属イオン濃度を特に低くするために、側方取り出し設備の部品は、金属イオンを含まず、またヒドロキシルアミンに耐性を示す材料、例えばプラスチック (例えば、ポリプロピレン又はポリテトラフルオロエチレン (PTFE)) から製造することができる。

凝縮器／エバポレーター装置を高純度のヒドロキシルアミン溶液を得るために使用する場合、60%までのヒドロキシルアミン溶液が塔底部から取り出される蒸気の流速の、側方取り出し塔の底部から取り出される濃縮物の流速に対する比が10:1で、濃縮塔蒸留に影響を与えずに、50重量%濃度の電子製品用生成物として、取り出すことができる。残りの40%は、50%濃度の、標準塩を含むヒドロキシルアミン溶液として得られる。側塔を使用する場合、99%までの濃縮ヒドロキシルアミン溶液が、取り出し蒸気の側塔へ給送する流速の、製造される電子製品用生成物の流速に対する比が6:1未満で、塔底部からの側方取り出し口を介して電子製品用生成物として得ることができる。

従って、新規方法は、市場の要求に素早く適用することができるようにするため、標準生成物と電子製品用生成物の量を同時に変えることができる。さらに工業的規模において連続条件下で、高純度の電子製品用ヒドロキシルアミン水溶液の製造を、経済的に且つ確実にはじめて行うことができるようになった。小規模製造では不可避の、高感受性ヒドロキシルアミン溶液を連続的に手動で行う操作が回避される。より高濃度の、例えば50重量%を超える濃度のヒドロキシルアミン溶液の取り扱いも不要になる。これにより、製造中において本来あるべき高い安全性が確保される。

遊離ヒドロキシルアミンを含む溶液は、慣用の耐分解性安定剤を添加することにより安定させることができる。

図1～3は、実施例として本発明による新規方法の態様の幾つかを示したものである。

図1は、高純度ヒドロキシルアミンを得るために濃縮設備の概略図を示したものである。

図2は、側方取り出し設備の概略図を示したものである。

図3は、側方取り出し設備の他の態様を表わす概略図を示したものである。

図1は、濃縮塔1を示す。希薄なヒドロキシルアミン水溶液2を塔1の中段附近に給送する。水を塔1の頂部で留去し、凝縮器4において濃縮し、水を設定還流速度に対応する速度でライン8により除去し、そしてライン7を通じて塔に再循環させる。塩含有ヒドロキシルアミン溶液6を、塔底部から取り出し、その一

部を、エバボレーター3を介して塔底部に再循環させる。高純度のヒドロキシルアミン溶液を得るために、ヒドロキシルアミン含有蒸気9を塔底部に設置した側方取り出し部により除去し、次いで凝縮器13において濃縮する。高純度のヒドロキシルアミン溶液11を凝縮器13の下方で除去し、そしてヒドロキシルアミン含有流10を流量調速器12により塔1に再循環させる。

図2は、新規方法における好ましい側方取り出し装置を示すものである。塔底部の側方取り出しにより濃縮塔1（単に示した）から除去される蒸気9は、凝縮器13の下方、且つエバボレーター14の上方との間にある側方装置に導入される。エバボレーター14において、高濃度のヒドロキシルアミン溶液11のヒドロキシルアミン濃度は、凝縮器13において濃縮されたヒドロキシルアミン溶液の部分蒸発により変化し得る。ヒドロキシルアミン中の豊富な蒸気10は、流量調速器12を介して濃縮塔1に再循環され得る。

図3に示された特に好ましい態様は、側方取り出し装置にさらに塔を装備したものである。濃縮塔1（単に示した）の底部から取り出されるヒドロキシルアミン含有蒸気9は、塔底部近傍にある側塔15に導入される。この側塔の頂部で、ヒドロキシルアミン含有水10は凝縮器13により濃縮され、濃縮塔1に再循環される。高純度のヒドロキシルアミン溶液11が、側塔15の底部から得られる。本発明の特に好ましい態様において、濃縮塔1に給送された99%以下のヒドロキシルアミン2を、電子製品用生成物11として得ることができる。

以下に本発明の図1に関する実施例を示すが、本発明を限定するものではない。

【実施例1】

1600g/hの3.2重量%濃度の、実質的に塩を含まない安定なヒドロキシルアミン水溶液2を、直径50mm、30段の泡鐘トレイを有するガラス泡鐘トレイ塔1の第8段目に給送した。この塔を、300ミリバールの圧力で稼動させた。ヒドロキシルアミン溶液に溶解した少量の安定剤を、さらに塔内の最上段第30番目のトレイに計量導入した。水8を塔1の頂部より還流速度0.5で留去した。留出液は、まだ残余量0.06重量%のヒドロキシルアミンを含んでいた。約75ml/hの50重量%濃度のヒドロキシルアミン6を、ポンプを使用

して塔底部から排出した。塔底部から排出した液は、45 ppmの硫酸ナトリウムを含んでいた。側方に配置された凝縮器13への輸送部を、さらに塔底部の、且つ第1トレーの下側に設置した。網目プレートによる圧力損失によってもたらされた塔の背圧の結果、蒸気は濃縮塔1の底部から、側方に設置した凝縮器13に送られた。この蒸気の流速を、凝縮器13の頂部取り出しがで手動バルブ12により制限した。凝縮器の頂部より除去される蒸気10を、濃縮塔1の第8番目のトレーに導入した。約18 ml/hの約20~35重量%濃度のヒドロキシルアミン溶液11を、凝縮器13にて濃縮し、実験室用ポンプを用いて分割受け器(separate receiver)に輸送した。安定剤を、この溶液に連続的に添加した。金属イオンの濃度は、0.1 ppm未満であった。

[実施例2]

約10重量%濃度のヒドロキシルアミン溶液を、高さ5m、直径0.3mのガラス泡鐘トレイ塔において、約77°C、0.3バールで5.0重量%に濃縮した。蒸気を、PTFEラインを介して塔の底部から除去し、二重ジャケット型冷却器を装備する側方に設置された5Lの貯蔵容器に導入した。蒸気の一部を、その中で濃縮した。濃縮しなかった蒸気を、PTFE蒸気ラインを通じて塔の第5番目のトレーに再循環させた。蒸気の量を、絞り弁により手動で制限した。次いで、冷却された受け器において濃縮蒸気を、5.0重量%に濃縮した(極めて純粋な生成物)。

得られたヒドロキシルアミン溶液(この場合、5.0重量%)は、以下の組成であった(1kgの生成物に対する金属含有量[mg];解析の正確性:0.1mg/kg):

標準生成物		極めて純粋な生成物
(側方取出しを行なわず)		(側方取出しを行う)
硼素	3.0	<0.1mg/kg
ナトリウム	9.0	<0.1mg/kg
カリウム	0.3	<0.1mg/kg
カルシウム	0.2	<0.1mg/kg

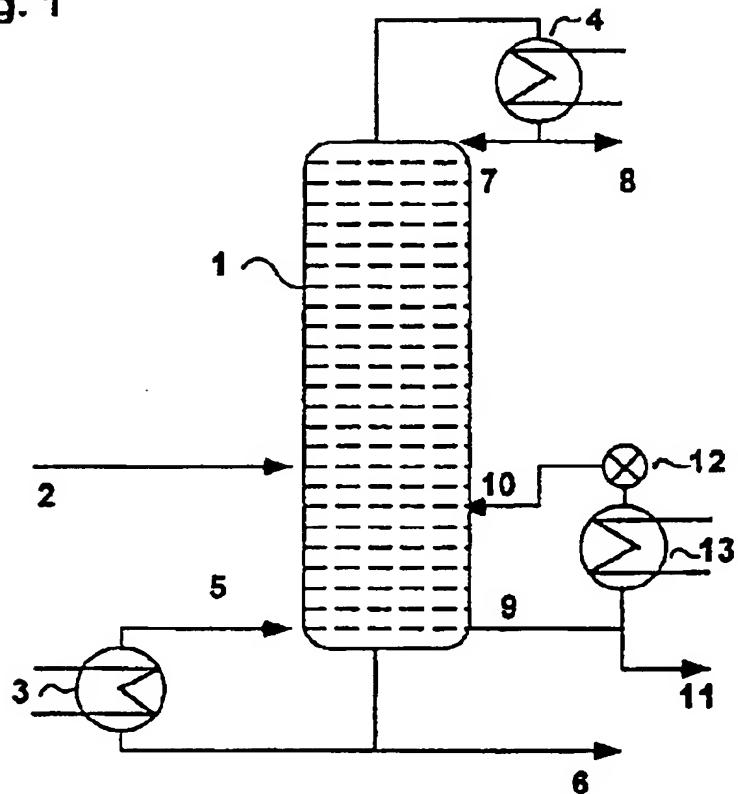
アルミニウム	1.0	$< 0.1 \text{mg/kg}$
ケイ素	24.0	$< 0.1 \text{mg/kg}$
鉄	0.1	$< 0.1 \text{mg/kg}$
全金属	38	$< 0.1 \text{mg/kg}$

極めて純粹な生成物中での全金属イオン濃度は、検出限度 (0.1mg/kg) 以下であった。1 kg の溶液に対して必要とされる 0.1mg 未満の純度が、確実に得られた。

別の実験において、ヒドロキシリルアミン溶液が、側面口からの取り出しを行わない泡鐘トレイ塔において濃縮することにより得られる（標準生成物）。

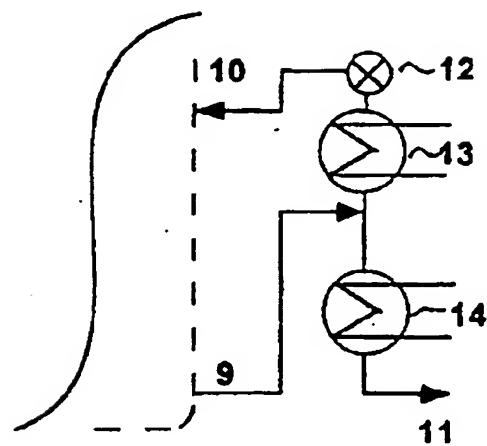
【図 1】

Fig. 1



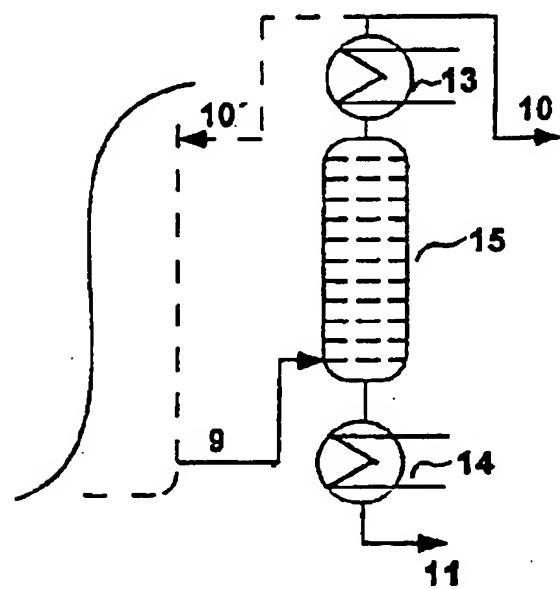
【図 2】

Fig. 2



【図 3】

Fig. 3



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/03714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01B21/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search: (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 472 679 A (LEVINTHAL MICHAEL L ET AL) 5 December 1995 cited in the application see column 5, line 45 - line 54; claims	1,2
A	R.H. PERRY: "Perry's chemical engineers' handbook" 1985, MCGRAW-HILL XP002080019 see page 13-8, left-hand column, last paragraph; figure 3.6	1,3-6
A	EP 0 230 958 A (BASF AG) 5 August 1987 cited in the application	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 1998

Date of mailing of the international search report

21/10/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo rd.
Fax. (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Zalm, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03714

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5472679 A	05-12-1995	US 5266290 A		30-11-1993
		EP 0603382 A		29-06-1994
		JP 6510517 T		24-11-1994
		WO 9401362 A		20-01-1994
EP 0230958 A	05-08-1987	DE 3601803 A		23-07-1987
		JP 2082406 C		23-08-1996
		JP 7115849 B		13-12-1995
		JP 62171905 A		28-07-1987
		US 4778669 A		18-10-1988

フロントページの続き

(81)指定国 E P (A T, B E, C H, C Y,
D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I
T, L U, M C, N L, P T, S E), E A (A M, A Z
, B Y, K G, K Z, M D, R U, T J, T M), A L
, A U, B G, B R, B Y, C A, C N, C Z, G E,
H U, I L, J P, K R, K Z, L T, L V, M X, N
O, N Z, P L, R O, R U, S G, S I, S K, T R
, U A, U S

(72)発明者 プファップ, ペーター
ドイツ国、D-67117、リムブルガーホー
フ、ヴァインビートシュトラーセ、25

(72)発明者 シュトレファー, エックハルト
ドイツ国、D-68163、マンハイム、カ
ルーケンツーヴェーク、9